

скому циклу Тагер-Домбек, измеряя энтальпию разбавления предварительно приготовленных растворов гуара.

Для измерения энтальпий разбавления и растворения навеску полимера ($m \approx 0,02$ г) помещали в стеклянную ампулу, высушивали, и затем добавляли воду для приготовления растворов заданной концентрации. Ампулы запаивали и помещали в калориметр для термостатирования, после чего производили измерения.

В результате была получена зависимость энтальпии разбавления от концентрации растворов гуара. Энтальпия разбавления имеет отрицательные значения во всем диапазоне концентраций; при концентрациях от 10% до 90% по массе энтальпии имеют близкие значения ($\Delta H \approx -10$ Дж/г), при больших концентрациях наблюдается резкое увеличение значений; энтальпия растворения чистого гуара в воде принимала очень большие отрицательные значения ($\Delta H \approx -119$ Дж/г).

На основании полученных данных была рассчитана энтальпия смешения гуаровой камеди с водой. Кривая зависимости энтальпии смешения от концентрации лежит в области отрицательных значений и имеет асимметричный вид с минимумом в области высоких концентраций гуаровой камеди.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 14-19-00989.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОРООБРАЗНОГО НАНОКЛАСТЕРНОГО ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА НА СОРБЦИЮ ПАРОВ БЕНЗОЛА

Еремина Е.В., Адамова Л.В., Гржегоржевский К.В.,

Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ) со структурой тора представляют большой интерес в качестве перспективных сенсорных и каталитических материалов, сорбентов, средств адресного транспорта веществ. Для создания надмолекулярных каталитических систем, в том числе, фотосенсибилизированных, используют направленную функционализацию ПОМ. Для правильного применения таких полиоксометаллатов важно исследовать влияние модификации поверхности ПОМ на сорбцию паров низкомолекулярных жидкостей.

Цель работы состоит в изучении влияния модификации Mo_{138} на его сорбционную способность по отношению к парам бензола, опреде-

лении термодинамических и кинетических параметров взаимодействия компонентов.

В качестве объектов исследования были использованы молибден-содержащие полиоксометаллаты Mo_{138} , поверхность которых модифицировали однозарядным катионным ПАВ (додецилпиридиний хлоридом) и родамином Б (RhB). Соотношение компонентов при использовании ПАВ составляло $1:24=\text{Mo}_{138}:\text{ПАВ}$ и $1:71=\text{Mo}_{138}:\text{ПАВ}$, для RhB соотношение компонентов – $1:35=\text{Mo}_{138}:\text{RhB}$.

Получение полиоксометаллатов Mo_{138} осуществляли путем синтеза и последующей кристаллизации в водных растворах. Модификацию поверхности проводили путем смешивания компонентов в водном растворе. Образцы $\text{Mo}_{138}(1/71)$ и $\text{Mo}_{138}(\text{RhB})$ выпадали в осадок, а $\text{Mo}_{138}(1/24)$ высаживали путём подкисления соляной кислотой до $\text{pH}=1.8$. Образцы центрифугировали (10000 г \cdot мин/5 минут), жидкую фазу декантировали, а осадок сушили при 313K сутки и при остаточном давлении 10^3 Па при температуре 298K до постоянной массы.

Изучена равновесная изотермическая сорбция паров бензола при 298K. использовали весовой вариант сорбционного метода. Кварцевые спирали имели чувствительность 0.3 мм/мг. Рассчитаны разности химических потенциалов бензола $\Delta\mu_1$, полиоксометаллатов $\Delta\mu_2$, энергии Гиббса взаимодействия компонентов Δg^m . Для $\text{Mo}_{138}(1/71)$ изучена кинетика сорбции.

Изотермы сорбции свидетельствуют о влиянии модификации поверхности тороидального полиоксометаллата на сорбционную способность. Установлено, что модификация полярного ПОМ с помощью ПАВ увеличивает сорбционную способность к бензолу. Это может быть связано с ориентацией дифильных молекул ПАВ на поверхности полиоксометаллата, которая приводит к гидрофобизации поверхности в тем большей степени, чем больше ПАВ. В противоположность этому нанесение родамина Б практически не изменяет сорбционную способность ПОМ к бензолу.

Установлено, что для всех образцов величины $\Delta g^m < 0$. При этом, чем больше сорбционная способность полиоксометаллатов по отношению к бензолу, тем более отрицательна энергии Гиббса взаимодействия компонентов.

Обнаружен аномальная кинетика сорбции для $\text{Mo}_{138}(1/71)$ при малых давлениях (p/p_s), которая при увеличении p/p_s приближается к виду фиковской диффузии. Это может быть связано со сложной структурой ПОМ и ее релаксацией в процессе сорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-03603.